Suga, Masanori

DERWENT-ACC-NO:

1978-06989A

DERWENT-WEEK:

200392

COPYRIGHT 2006 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE:

: *

Puncture-sealing compsn. - comprises low and

high mol.

wt. rubbers, comprising natural, isoprene,

halogenated

butyl and polybutene rubber and peroxide

PATENT-ASSIGNEE: TOYO RUBBER IND CO LTD[TOYF]

PRIORITY-DATA: 1976JP-0062653 (May 28, 1976)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO PUB-DATE LANGUAGE

PAGES MAIN-IPC

JP 52145904 A December 5, 1977 N/A

000 N/A

JP 81008765 B February 25, 1981 N/A

000 N/A

INT-CL (IPC): B60C017/00, B60C021/08, C08L023/00

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 52145904A

BASIC-ABSTRACT:

A puncture-sealing compsn. consists of 100 pts. wt. of high-mol. rubber

comprising natural rubber, synthetic isoprene rubber or halogenated butyl

rubber, 25-70 pts. wt. of low-mol. wt. rubber comprising isoprene or polyutene

and 0.1-0.8 pt. wt. of peroxide.

The mean mol. wt. of the mixed rubber is 250,000-1,400,000.

the puncture-sealing compsn. is coated and vulcanised on an inner liner of a

 $\underline{\text{tyre}}$ and united together with a protective rubber layer as on a body.

tackifier layer is formed on the protective rubber layer.

As peroxide 1,1-bis-3,3,5-trimethyl cyclohexane, n-butyl-4,4-bisvalerate or

dicumyl peroxide is used. As low-molecular weight rubber, rubber having a mean

mol. wt. of 900 to 100,000 is used. As an assistant for peroxide p,p'-dibenzoylquinone dioxime or ethylene glycol dimethylacrylate may be used.

TITLE-TERMS: PUNCTURE **SEAL** COMPOSITION COMPRISE LOW HIGH MOLECULAR WEIGHT

RUBBER COMPRISE NATURAL ISOPRENE HALOGENATED **BUTYL** POLYBUTYLENE

RUBBER PEROXIDE

DERWENT-CLASS: A18 A95 E19 Q11

CPI-CODES: A03-B; A04-B06; A04-G04; A07-A01; A08-C05; A10-E04; A12-R08;

A12-T01; E10-A04;

CHEMICAL-CODES:

Chemical Indexing M3 *01*

Fragmentation Code

KO M313 M314 M332 M331 M322 M280 M342 M340 M370

M392 G100 M532 K910 K920 K930 M510 M520 M540 P121

Q020 M781 R034 R038 M414 M902

Chemical Indexing M3 *02*

Fragmentation Code

KO M126 M145 M146 M283 M210 M211 M231 M240 M311

M320 G563 G599 K910 K920 K930 M510 M520 M530 M542

P121 0020 M781 R034 R038 M415 M902

Chemical Indexing M3 *03*

Fragmentation Code

KO J2 M282 M210 M233 M270 M313 M314 M332 M331

M322 M342 M380 M392 K910 K920 K930 J271 J272 J273

M620 M510 J0 M520 J012 M530 M540 P121 Q020 M781

R034 R038 M416 M902

Chemical Indexing M3 *04*

Fragmentation Code

G000 G001 G010 G011 G012 G013 G014 G015 G016 G017

G018 G019 G100 K0 K910 K920 K930 M280 M313 M314

M322 M331 M332 M340 M342 M370 M392 M414 M510 M520

M532 M540 M781 M903 P121 Q020 R034 R038

Chemical Indexing M3 *05*

Fragmentation Code

G000 G003 G030 G033 G034 G035 G036 G037 G038 G039

G563 G599 K0 K910 K920 K930 M126 M145 M146 M210

M211 M231 M240 M283 M311 M320 M415 M510 M520 M530

M542 M781 M903 P121 Q020 R034 R038

Chemical Indexing M3 *06*

Fragmentation Code

J0 J011 J012 J013 J014 J2 J271 J272 J273 K0

K910 K920 K930 L560 M210 M233 M270 M282 M313 M314

M322 M331 M332 M342 M380 M392 M416 M510 M520 M530

M540 M620 M781 M903 P121 Q020 R034 R038

POLYMER-MULTIPUNCH-CODES-AND-KEY-SERIALS:

Key Serials: 0009 0218 0224 0231 0255 1100 1169 2198 2289 2293 2300 2302 2307

2437 2493 2585 2659 2686 2726 2826 2020 1987 0207 0264 1102 2003 Multipunch Codes: 011 032 04- 040 041 046 051 117 123 130 132 231 257 266 267

299 303 341 359 41& 431 44& 443 473 477 48- 51- 575 583 589 597 600 609 672 688

011 032 034 04- 040 041 046 051 052 062 117 123 130 132 231 241 266 267 27& 299

303 341 359 41& 431 44& 443 473 477 48- 51- 575 583 589 597 600 609 672 688

(9日本国特許庁

公開特許公報

⑩特許出願公開

昭52—145904

f)Int. Cl².B 60 C 17/00

識別記号

❷日本分類 77 B 54 庁内整理番号 6542—37 砂公開 昭和52年(1977)12月5日

発明の数 2 審査請求 未請求

(全 6 頁)

64パンク封止体

②特 願 昭51-62653

②出 顧 昭51(1976)5月28日

加発 明 者 菅正憲

尼崎市東園田町9丁目10番4号

同 市川光

茨木市下中条町10番22号

@発明者南元豊

吹田市山手町1丁目8番17号

の出 願 人 東洋ゴム工業株式会社

大阪市西区江戸堀上通2丁目5

番地

79代 理 人 弁理士 大島武夫 外1名

明 解 書

1発明の名称

パンク封止体

2. 特許請求の範囲

(1) 天然ゴム、合成イソプレンゴム、ハロゲン化プチルゴムの1種または8種以上の高分子量ゴム100重量部に、低分子量ゴムのイソプレン、ポリプテンの1種または8種を85~70重量部の範囲に混合した重合平均分子量が85万~140万の範囲にある組成物を、高分子量ゴム100重量部に対し、パーオキサイドを01~08重量部の範囲に合有せしめたパンク封止組成物を、空気タイヤのインナーライナ上に、保護層ゴムと共に空気タイヤと一体に加強成形したパンク封止体。

(2) 天然ゴム、合成イソプレンゴム、ハロゲン化 ブチルゴムの1種または8種以上の高分子量ゴム 100 重量部 に、低分子量ゴムのイソプレン、ポ リプテンの1種または8種を85~70重量部の範 囲に混合した重合平均分子量が35万~160万の 範囲にある組成物を、高分子量ゴム 100 重量部に対し、パーオキサイドを 0.1~0.8 重量部の範囲に含有せしめたパンク對止組成物を、空気タイヤのインナーライナ上に、保護層ゴムと共に空気タイヤと一体に加強成形した後、保護層ゴム上に粘着付与制層を形成したパンク對止体。

- (3) パーオキサイドが、 1,1 ービスー 3,5,5 ートリメチルシクロヘキサノン、ョーブチルー 4,4 ービスパレレート、ジクミルベルオキシドの 1 種または 8 種以上の混合からなる特許請求の範囲第 1 項または第 8 項配載のパンク封止体。
- (4) パーオキサイドに助剤として、P.ゼージベン ゾイルキノンジオキシム、エチレングリコールジ メタクリレートを併用した特許請求の範囲第1項 または第2項記載のパンク對止体。
- (6) 低分子量ゴムの重量平均分子量は900~10 万の範囲にある特許請求の範囲第1項または第2 項記載のパンク對止体。

5.発明の詳細な説明

との発明は、空気タイヤのインナーライナ上に

パンク封止組成物を一体に加強成形されるパンク 対止体に関するもので、空気タイヤネ体とパンク 対止組成物間相互にかける移行性による障害を与 える事なく、定行中にかける片容りのない。 長期 に不変の封止機能を保持し、タイヤ成形時に、よ り容易に一体成形の可能なパンク対止体の提供を 目差したものである。

従来、パンク防止材は、多くは、ゴム状物質に、オイル等の超低分子量物を多量配合することによって、結着性を改良して来たが、その混合物の老化性も大きく、また、これらの超低分子量物は、タイヤ本体の構成部材へと移行して、防止材そのものが、経日的変化を生起するばかりでなく、タイヤ本体の構成部材をも損傷するかそれを有するものであつた。また、速行中の発熱で流動性が顕著になり、その上、速心力によつて片容り現象が発生し、パンク防止効果を基だしく複数するものであつた。

そとで、発明者らは、単一または二種以上の高 分子世ゴムを未練り、あるいは化学的シヤク解剤 特別師52-145904切 化よつて重量平均分子量が 20万~250万の範囲 化かいて、それぞれの分子量のものを作つて、デストしたが、良好なシール効果は期待出来なかつ た。(との重量平均分子量は、オストワルド粘度 計によって固有粘度を測定し、とれより粘度的平均分子量を求め、とれを重量平均分子量と見なし たものである。)

そとで、探求の結果、パンク封止組成物は、特定の高分子量のゴム状物質と、特定の低分子者ゴム又は限似物との混合体が、シール効果には必要であり、また、高分子量のゴム状物質に、通度の果碘により調状構造を作り、低分子量物質は、網目構造に関与せず粘着付与物として作用するようにし且つタイヤ本体のインナーライナ及び保護局ゴムとの関にも、適度に集備させる事が必要である事を見いだしたものである。

とのようにする事によつて、参行性による障害、 対止組成物の走行中における片等り現象並びに変 質等の問題を解決し、長期に不変の封止機能を保 持出来るようにしたものである。

この対止組成物の架積については、架積度が多くなると、それに反比例して可塑性の減少に伴い 粘着性も減少するため温度の架積が必要であり、 いかう架積に必要な亜鉛器、ステアリン酸を使用 せず、タイヤ本体のいかうの影響も受け難くし、 また、タイヤ本体への参行性のほとんどないパー オキサイド系類を少量使用して、温度の架積を行 かわせるものである。

使用される高分子量ゴムは、天然ゴム(略号NR)。 合成イソプレンゴム(略号NR)、ハロゲン化プテルゴム(N89-11R)等で、これらの1種または8種 以上のプレンドが用いられる。

また、使用される低分子量物質は、感影等の少ない低分子量ゴム、すなわち、イソプレンまたはポリプテン、あるいは両者の混合物を使用し且つ移行性を可及的少なく、また、加工性をよくするため、重量平均分子量が900~10万の範囲のものを、比較的少量使用する事とした。すなわち、高分子量ゴム100重量部に対し、25重量部~70重量部の範囲とした。

これらの高分子量ゴムと低分子量ゴムとの混合物の重量平均分子量(略号Mm)は、高分子量ゴムと低分子量ゴムの分子量によって異なるが、第1表その他に示すとかり、約25万~160万の範囲のものであるが、詳しくは、合成イソプレンゴム(IR)と低分子量ゴムの場合は約60万~80万、天然ゴム(MR)と低分子量ゴムの場合は約100万~130万。IR/塩素化プチルゴム(略号08-IIR)の混合物と低分子量ゴムの場合は約50万~80万、NR/08-IIR の混合物と低分子量ゴムの場合は約60万~80万の範囲のものである。

高 1.表

						<u> </u>		· · ·				
	1	23	3	4	5	6	7	В	Q	10	11	12
IR(# 2200)	100	100	100	100								
NR					100	100	100	100	50	50	50	50
01-11B									50	50	50	50
ポリプテン (メヒッ 950)	20		70		20		70		20		70	
低分子イソプレン (メッ8万)		80		70		20		70		20		70
诏合 建量 平均分子量(万)	83	85	58	62	153	155	. 94	97	82	83	58	61

特温昭52-145904(3)

上配の高分子量ゴムと低分子量ゴムとの高合物の架橋は、いおう架橋とパーオキサイド架橋が考えられるが、いおう架橋においては、加張促進助剤である亜鉛薬、ステアリン酸が必要であるが、そのような組成体であるとタイヤ本体のいおう加強の影響を受けやすく、また、遊離いおうのパンク対止組成物への移行によつて、新たに架橋が進み、粘着性の減少に影響を及ぼするそれがある。

従つて、本発明のパンク対止体に使用されるパンク対止組成物は、タイヤ本体との相互関に、影響並びに移行性のないパーオキサイドを少量使用して、片寄りを生起しないシール性を発揮する好適な可塑性と粘着性を有し、走行中の片寄り性のない道度な架機を行なわせるものである。

とのパーオキサイドは、たとえば、次のような ものが使用される。

- ① 1,1-ピスー5,3,5-トリメチルシクロへがサノン(弱品名トリゴノツクス 29/40).
- ② オープチルー 4,4 ーピスパレレート(商品名トリゴノツクス 17/40).

③ ジクミルベルオキシド(商品名 Di Oxp 400).上記パーオキサイドの架橋効率を上げるために、助剤として、たとえば、P.ビージベンゾイルキノ

ンジオキシム (商品名 VULNOC DGM)、または、エチレングリコールジメタクリレート (商品名サンエステル RG) が併用される。

なか、タイヤ本体と一体加強時にかいて、タイヤの加強機のブラダーの圧力によつて、パンク対止組成物が流れるのを防ぐために、この対止組成物が、他のタイヤ構成ゴム部より早く架橋が進む事が望ましく、その点からは、好ましい順位は①(2)③の順であつた。

とのパーオキサイド架橋に使用される使用量は、 第2 表の試験結果に示すとかり、高分子量ゴム 100 重量部に対して、0.1~0.8 重量部の範囲が 過量で、最も好ましい範囲は 0.5~0.5 重量部であ る。とのパーオキサイドの通量の決定は、基本配 合、合成イソプレンゴム 50 重量部、塩素化ブチ ルゴム 50 重量部、低分子量イソプレンゴム 60 重量部、炭酸カルシウム 5 重量部からなる適合材

第2表

項目以科系	I	п	М	. W	v
パーオキサイド	0.0 5	. 0.2	0.4	0.7	as
静的シール性	完全 シール	•	,	95 % シール	65% シール
前片寄り性	若干 片姿り	片寄り	,	<u> </u>	•

(注) 耐片寄り性は 152km/A で 3 時間走行後の 状態である。

次に、実施の一例について、そのシール性能を テストした結果を示す。なお、低分子量ゴムとし て、ポリプテン、低分子イソプレンの外に、比較 例として、加工性に劣る液状プチル、液状ポリプ タジェンの場合も示した。パンク封止組成物の実 施の一例は第 5 表 - A に、比較例の組成物は第 5 表 - B に示す。

なお、高分子量ゴムについては、IR単数、BR 単数、BR/OS-IIR について、第3 表 - A と同様に 配合評価を行なつたが、その結果、シール性、加 工性、耐片等り性は、経度同等の結果を示したの で、第5 表 - A の配合についてのみ代表的に示す

第5表~A(パンク封止組成物) 重量部

項目		2 a	26	8 c	2 d	3 a	3 6	3 c	3 d	6 a	66	6 c	6 d
· IR(4	2200)	50	•	,	•	•	•	•	•	•	•	•	•
0.4-1	IR	50	•	•	•	,	•	•	,	•	•	,	,
ボリテン	950	20	_	-	-	3 0 -	_	-	_	60	_	_	_
	M# 2000	-	30	_	_	-	30	_	-	-	80	-	_
低分子レ	Mo 4万	-	-	20	-	_	_	30	-	_	-	60	_
子レイン	Mm 8.25	-	-	-	30	-	-	_ `	30		-	-	60
	ソレシウム	8	•	•	•	•	,	•	•	,	•	,	•
	ノツクス	0.4	•	•	•	,	,	•	٠.	•	•	•	
VU L	MOO	0.3	•	•	•	,	•	•	ø.	•		•	,
混合1		509	509	5 1.5	5 2 2	47.0	47.0	4 7.9	488	382	58.2	39.6	411
7-=	粘度 →(100°C))	44	4.4	48	49	37	37	41	43	14	14	16	17

(注) a,b… ポリプテン、aはMw=950、bはMw=2000、

28,26 は 20重量部配合。 3e,36 は30重量

部配合、6a;6bは60重量部配合を示す。

c . d ··· 低分子イソプレン、CはMw=4万、dはMw=8万、

2c,2d,5c,3d,6c,6d は a, b の場合と何様.

上記パンク封止組成物における無機充填剤は、なくてもよいが、加工性向上のため、高分子量ゴム 100 重量部に対し、好ましくは、 5~80重量部まで配合しりるが、補強性のあるカーボン、シリカ等は好ましくない。

第3表-B(比較例)

重量部

双目 以料本	. 2 .	2 f	3 .	3 <i>f</i>	6.	6 f
IR(#2200)	50	•	•	,	•	•
OS-IIR	50	•	•	•	•	,
液状プチル (Mm 32000)	20	-	50	-	60	-
液状ポリプタジェン (Mw 3000)	-	20	_	3 0	_ :	60
炭酸カルシウム	5		•	•	•	
トリゴノツクス 29/40	0.4	•	•	•	•	•
VULNOC DGM	0.8	•	•	•	•	•
混合重量平均 分子量(万)	5 1.4	5 Q 8	47.7	470	3 9.3	38.2
ムーニー粘度 LML++(190℃))	47	4.5	40	38	16	14

(注) e … 液状プチル、2e,5e,6e は a, bの場合と同様。
f … 液状ポリプタジエン、2f,5f,6f は a, bの場合
と同様。

上配第5長の実施例について、下配の条件において、静的空気備れ試験および動的空気備れ試験 を行なつた。

8 試 料

この試験空気タイヤは、タイヤサイズ 175/70 HR 13 の 空気 タイヤに、パンク対止組成物を厚さ 2.5 mm に形成した場合のパンク対止体を有する空 気タイヤである。

との発明のパンク対止体は、第1図に示すとおり、インナーライナ(1)上に、パンク対止組成物(2)と保護層ゴム(3)とを形成し、タイヤ本体と同時に加強一体化したものである。試験はすべて予備操作を経て、それぞれ勢的および動的望気満れ試験を行なつた。

(4)試験空気タイヤの予備操作

- (イ─1) 4 ½ x x 1 3 の y ム K 英 増 し、 1 x M/d の 空 気圧を充てんし、 富強 K て 3 時間以上放 置する。
- (イ-3) 慣らし走行

・44単荷重にて速度80㎞/4で3時間走行する。

特別別52-145904(5)

(4-5) タイヤ冷却

'室温で84時間放置する。

(m) 静的空気備れ試験

との試験条件は、 (D-1) のタイヤについて、 (D-8), (D-5) の試験項目において行なつたものである。

- (D-1) タイヤに空気圧を、高温、盆温の場合1.7 M/cd、低温の場合 2.1 M/cd だけ充てんして、10時間放置後、内圧が1.7 M/cd になるように創整した。
- (D-8) 各サイズの釘(47%、5.2%、6%) を、 ショルダー寄り、クラウン部の神底に问 数打ち込み(金本数 5 0 本)、5 分様に 空気備れを測定。

(p-3) 48時間後に空気備れを稠定。

(4)動的空気滑れ試験

との試験条件は、 (V-1) のタイヤドついて、 (V-8), (V-5), (V-4) の試験項目に かいて行なつたものである。

(V-1) 空気圧を 1.7 k/al に調整し、速度 8 0 kg/k

化て5時間走行。

- (ハ-5) 釘を抜き取り扱、さらに、上配速度で1 時間走行した後、空気備れを測定。
- (ハ-6) さらに、 2 6 時間各速度で走行後、空気 備れを測定した。

試験結果を次の第4表、第5表に示す。

第 6 表 - A (替的空気流れ試験)

釘径	()			4.7	•			. 5.9 #						
武科	Æ	24	26	26	20	3 4	3 <i>d</i>	34	36	30	3 <i>d</i>	64	63	
低	D-8 (35)	7	9	4	6	0	0	0	0	0	0	0	0	
美 (-20℃)	D-5	12	15	9	11	0	0	0	0	0	0	0	0	
**	D-8 (35)	1	8	1	1	0	0	0	0	0	0	0	0	
道 (235℃)	D-5 (本)	5	3	1	8	0	0	0	0	0	0	0	0.	
英	(74.)	0	Q	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
(80°C)	D-3	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	

(注) 表に配入された本数は、釘の全本数50本の うちシール出来なかつた本数を示したもので ある。

第 4 表 - B (静的空気溢れ試験)

釘毛	釘径(==)				66 47				5.2 6		
飲料	Æ	6#	66	80	64	20	2 <i>f</i>	3.	3 <i>f</i>	6.	61
低	口-2 (本)	0	0	0	0	10	8	0	.0	0	0
(-30C)	D-3	0	0	0	0	14	10	3	6	0	0
*	D-8 (本)	0	0	0	0	5	2	0	0	0	0
(255°C)	ロ5 (本)	0	.0	0	0	3	3	0	0	0	0
A6	ロ-2 (本)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
(80°C)	ロ-3 (本)	0	0	o	0	0	0	0	0	0.	0

上記試験結果から、加工性かよびシール性にかいてポリプテン及び低分子イソプレンが良好であり、その使用量は20重量部では少しシール効果が弱いので、20重量部以上、好ましくは25重量部以上が必要である。また、70重量部以上になると、付着性が増大し、加工上因難である。

なか、低温時のシール効果を一層向上させるため、粘着付与剤層(4)(0.5~1m程度)を保護層ゴム(3)上に塗布すると、貫通釘の先端にかたく粘着層が形成されるため、抜けるとき、パンク對止組成物の良好な酵準性が発揮され、良好な結果がもたらされた(第2図参照)。

との場合の粘着付与剤層は、粘着性が主体であって、釘の先端にかたく粘着層を形成するものであればよい。たとえば、 C&-IIR 100、ポリプテン 200、シリカも0 のような混合物を希釈し加強タイヤの保護層上に塗布する事によつて形成され

第 5 表 - A (動的空気溢れ試験)

鲄	釘径(m) 5.8 ≠								4.8 0							
試料系		24	23	26	2 <i>d</i>	30	34	5 a	36	3 <i>e</i>	34	64	66			
	/\-2 (#)	2	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0			
80 T=/	/~3 (本)	2	8	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0_			
Ka/ _h	/~····································	5	2	0	0	0	0	.0	0	0	0	0	0			
	/\-2 (本)	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0			
100 W	/\-3	0	0	0	0	0	0	Ó	0	0	0	0	0			
	(本)	0	ó	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0			

第 5 表 — B (動的空気消れ試験)

釘包	釘独(m)			2 ø		3.8	3 ø	2 🦸	\$ 5.2 \$			
联科系		6 <i>a</i>	66	60	64	20	25	3.	35	60	01	
	(本)	0	0	o	0	3	1	0	0	0	0	
8 0 K=/h	(本)	0	0	0	0	4	1	0	0	0	0	
	八-4	0	0	0	0	4	0	0	0	0	0	
	ハ-8 . (本)	0	0.	0	0	0	1	0	0	0	0	
100 Km/k	八-3	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
	/-4 (#)	0	0	0	0	0	0	0	٥	0	0	

なか、釘(384、424、824)を30本打ち込み、136km/k で走行した場合、大体5分で30 が、10分で70分、30分で100分の釘が進心力 で抜けたが、2時間走行の結果はすべて良好でも つた。

以上のとおり、この発明のパンク対止体は、タイヤのインナーライナ上にパンク対止組成物と保護層ゴムとから形成一体加強されるものであり、加工性も良好であり、移行性の障害もほとんどなく、走行中における片容りもなく、長期に不変の

良好な対止機能を保持するものである。 ム図面の簡単な説明

第1図は、との発明のパンク對止体を有する空 気タイヤの職方向断面図、

第2 図は、この発明の粘着付与剤層を形成した パンク對止体を有する空気タイヤの軸方向断面図 である。

(1)…インナーライナ

(2) … パンク封止組成物

(3) … 保護層ゴム

(4) … 粘着付与剂层

代理人 弁理士 大 島 武 夫 外1名



